



①⑨ **BUNDESREPUBLIK**
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 42 37 021 C 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 23 G 1/02
C 25 F 1/06
C 23 G 1/08
// C 23 G 1/08

②① Aktenz ich n: P 42 37 021.3-45
②② Anmeldetag: 2. 11. 92
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 10. 2. 94

DE 42 37 021 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**
Poligrat GmbH, 81829 München, DE

⑦④ **Vertreter:**
Fhr. von Pechmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Behrens, D., Dr.-Ing.; Brandes, J., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Goetz, R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;
von Hellfeld, A., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte;
Würtenberger, G., Rechtsanw., 81541 München

⑦⑦ **Erfinder:**
Abedian, Razmik, Dipl.-Ing., 8000 München, DE;
Pießlinger-Schweiger, Siegfried, 8011 Vaterstetten,
DE

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:**

DE	39 28 323 A1
DE	37 42 367 A1
US	9 47 067
EP	05 05 606 A1
EP	05 01 867 A1

US-Z: Metall Finishing, June 1980, 21-28;

⑤④ **Mittel zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen sowie Verwendung des Mittels**

⑤⑦ **Mittel zum Beizen oder Reinigen von Metalloberflächen, welches als wesentliche Komponente eine starke Säure oder Säuren enthält, wobei das Mittel Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Mischungen und Fe(III)-Ionen enthält. Mit diesem Mittel gelingt es, Metalloberflächen, insbesondere Chromoberflächen, so zu beizen bzw. zu reinigen, daß unerwünschte Oxidbeläge, Verunreinigungen und Anlauffarben entfernt werden. Hierbei kann insbesondere auf Flußsäure bzw. Flußsäure neben Salpetersäure verzichtet werden.**

DE 42 37 021 C 1

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen, welches Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Mischungen und Fe(III)-Ionen enthält. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung eines entsprechenden Mittels in einem elektrochemischen und/oder chemischen Verfahren zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen oder Nickelstählen.

Im Stand der Technik bekannte Beiz- und Reinigungsmittel für Chromnickel- und Chromstähle enthält gewöhnlich eine aktive Säure sowie eine inhibierende bzw. oxidierende Komponente. Als aktive Komponenten gelangen Schwefelsäure, Salzsäure und/oder Flußsäure zum Einsatz. Als inhibierende bzw. oxidierende Komponente dient in der Regel Salpetersäure.

Diese Mittel werden sowohl flüssig in Tauchbädern oder als Rieselbeizen als auch verdickt zu streich- oder sprühfähigen Pasten zur lokalen Schweißnahtbehandlung oder Behandlung großflächiger freistehender Werkstücke eingesetzt. Das Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen ist die Voraussetzung für die gewünschte Korrosionsbeständigkeit dieser Werkstoffe.

Der Beizvorgang dient unter anderem dazu, Verunreinigungen durch Fremdmetalle (z. B. Ferritkontamination) zu beseitigen. Darüber hinaus geht es darum, infolge einer Wärmebehandlung oder beim Schweißen entstandenen Zunder oder Anlauffarben sowie organische Verunreinigungen zu beheben und eine metallisch reine Oberfläche zu schaffen. Diese ist die Voraussetzung dafür, daß sich anschließend aus dem Chromgehalt der Legierung und dem Sauerstoff der Umgebung eine geschlossene, korrosionsbeständige Chromoxidschicht auf der Werkstückoberfläche ausbilden kann. Erst diese bildet die Grundlage für die gewünschte Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe.

Beizmittel nach dem Stand der Technik enthalten in der Regel Flußsäure als aktive und Salpetersäure als oxidierende Komponente. Die Salpetersäure inhibiert darüber hinaus den Angriff der Flußsäure auf die Metalloberfläche, so daß sich dieser Angriff überwiegend auf die Oxide und metallischen Verunreinigungen richtet und somit die Auflösung der Oxide gefördert wird.

Sowohl Flußsäure als auch Salpetersäure stellen bei ihrer Anwendung in Beizmitteln nach dem Stand der Technik eine besondere Gefährdung für Bedienungspersonal als auch die Umwelt dar. Deshalb ist deren Anwendung strengen gesetzlichen Auflagen hinsichtlich der Arbeitssicherheit, aber auch der Umweltbelastungen unterworfen.

Es besteht ein steigendes Bedürfnis nach Chromstahl und Chromnickelstahl mit einer besonderen Korrosionsbeständigkeit. Diese Korrosionsbeständigkeit sollte aber durch ein Beizen erzielbar sein, bei dem sowohl die Gefährdung der Umwelt als auch des Bedienungspersonals minimiert wird.

Aus der DE-A-37 42 367 ist ein Beizmittel bekannt, in dem die Flußsäure durch Fluorkieselsäure ersetzt ist. Voraussetzung für die Wirksamkeit dieses Beizmittels ist aber ein Gehalt von 10 bis 30 Gew.-% Salpetersäure. Dieses Mittel weist zwar nicht die Giftigkeit der sonst im Stand der Technik verwendeten Beizmittel auf, jedoch ergeben sich beim Einsatz diverse Nachteile.

Bei der Anwendung dieses Mittels entstehen nämlich hochgiftige nitrose Gase, die eine sorgfältige Erfassung und Behandlung der Abluft sowie einen entsprechenden

Schutz des Bedienungspersonals erforderlich machen. Darüber hinaus enthalten die beim Abspülen der gebeizten Oberflächen anfallenden Spülwässer neben Nitrat noch giftiges Nitrit, welches eine aufwendige Entgiftung/Entfernung im Rahmen der ordnungsgemäßen Behandlung der Abwässer erfordert.

Aus der US-A-947 067 ist ein Verfahren zum Beizen von Nickelkupferlegierungen bekannt. Bei diesem Beizverfahren werden neben Schwefelsäure Eisen(III)-Salze eingesetzt. Die verwendete Beizlösung aus einer freien Säure und dem Eisensalz bewirkt, daß die Oxide des Nickels und Kupfers von der Oberfläche des Metalls entfernt werden und zugleich die Ausfällung von Kupfer, welches sich von der Metalloberfläche abgelöst hat, durch Nickel verhindert wird.

Die EP-A-05 01 867 offenbart ein Verfahren zur Behandlung von Stählen, bei dem als Beizmittelbestandteile unter anderem Schwefelsäure oder Phosphorsäure zusammen mit Eisenionen vorgeschlagen werden. Bei dem Verfahren kommt es vor allem darauf an, das Redox-Potential des Behandlungsbades auf einem bestimmten Wert zu halten. Nach dem einzigen Ausführungsbeispiel wird als Säure Flußsäure mit einer Konzentration von 80 g/l verwendet.

Aus der EP-A-05 05 606 ist ein Verfahren zum Beizen von rostfreiem Stahl bekannt, in dem neben Schwefelsäure und Eisen³⁺-Ionen die HF-Konzentration mindestens 40 g/l betragen muß. Zusätzlich ist als Oxidationsmittel H₂O₂ erforderlich. Schließlich ist auch bei diesem Verfahren das Redox-Potential der Behandlungslösung auf einem bestimmten Wert zu halten.

Das Problem der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Mittel zum Beizen und/oder Reinigen von Metalloberflächen bereitzustellen, das die Umweltbedingungen und Gefährdungen durch die im Stand der Technik bekannten Mittel mit Salpetersäure und Flußsäure vermeidet bzw. vermindert.

Ein solches Mittel soll aber zugleich den Anforderungen an derartige Mittel beim Reinigen und Beizen genügen. Hierbei kommt es unter anderem darauf an, daß die Wirkung des Mittels sich weitgehend auf die unerwünschten Oxidbeläge und Verunreinigungen richtet. Das Aussehen und die Struktur der metallischen Oberfläche soll dabei aber zugleich weitestgehend erhalten bleiben.

Dieses Problem wird durch ein Mittel zum Beizen von Oberflächen von Chromnickelstählen und Chromstählen, welches Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Mischungen und daneben Fe(III)-Ionen enthält, gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es zusätzlich Fluorborsäure enthält.

Bei diesem erfindungsgemäßen Mittel kann auf Salpetersäure sowie Flußsäure vollständig verzichtet werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Fe(III)-Ionen vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze mit einer Konzentration von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%. Als wasserlösliche Salze eignen sich Eisen(III)-Sulfat, Eisen(III)-Citrat oder Eisen(III)-Acetylacetonat.

Die Fluorborsäure hat sich in wäßriger Lösung mit einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gew.-% bewährt. Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß mittels der Fluorborsäure eine schnellere und gründlichere Beizwirkung erzielt wird als mit Fluorkieselsäure.

Neben der Fluorborsäure können die erfindungsgemäßen Mittel aber auch Flußsäure (HF) in einer Konzentration von bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis

0,4 Gew.-%, enthalten. Dabei stellt sich eine Verstärkung der B izwirkung ein. Dies ist häufig insbesondere erforderlich bei Edelstählen mit höheren Anteilen an Nickel, Chrom, sowie Molybdän, da diese in der Regel schwerer lösliche Zunderschichten aufweisen. Da die Flußsäure hier aber nur in sehr geringen Konzentrationen verwendet wird, treten die Nachteile des Standes der Technik nicht im gleichen Maße wie dort auf. Insbesondere ist aber auch kein Zusatz von Salpetersäure erforderlich. Das Produkt ist somit gemäß Gefahrstoffverordnung ungiftig.

Üblicherweise enthält das Mittel zum Beizen und/oder Reinigen von Metalloberflächen eine Säure oder Säuren sowie deren Mischungen in Konzentrationen von 2 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 35 Gew.-%. Diese Säuren, neben der Schwefelsäure insbesondere Phosphorsäure und Amidosulfonsäure, dienen im wesentlichen zur Auflösung von Anlauffarben in Wärmeeinflußzonen und Zunderschichten im Schweißnahtbereich.

Daneben können weitere anorganische und/oder organische Säuren in den erfindungsgemäßen Mitteln zum Einsatz gelangen. Es hat sich eine wirkungsmäßige Verbesserung der Mittel gezeigt, wenn zusätzlich 0,1 bis 30 Gew.-% substituierte oder unsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Polycarbonsäuren verwendet werden. Von diesen Säuren gelangen vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% zum Einsatz. Bei den substituierten und unsubstituierten Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen handelt es sich beispielsweise um:

Zitronensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Gluconsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Essigsäure, Propansäure, etc.

Darüber hinaus können aber auch Polycarbonsäuren wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure zum Einsatz gelangen. Weiterhin können Derivate der vorstehend genannten Säuren bzw. Polysäuren verwendet werden, so wie Hexansäurediamid und Bernsteinsäurediamid und deren Mischungen.

Weiterhin kann die Anwesenheit von Chelatbildnern die Beizwirkung erfindungsgemäßer Mittel verbessern. Als Chelatbildner können insbesondere Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure oder Morpholinomethandiphosphonsäure in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Mittel ein Oxidationsmittel zur Aufoxidation von Zunderschichten enthalten, bevorzugt sind diese Oxidationsmittel in Mengen von 1 bis 3 Gew.-%. Hierzu können erfindungsgemäß eine oder mehrere nitrosubstituierte aromatische Verbindungen mit einer oder mehreren NO₂-Gruppen gebunden an den aromatischen Ringkern nebst einer wasserlöslichmachenden Gruppe, ebenfalls gebunden an einen aromatischen Kern, wie beispielsweise Natrium-m-Nitrobenzolsulfonat oder m-Nitrobenzolsulfonsäure verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können darüber hinaus die üblichen Mengen an Tensiden enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können sowohl flüssig als Tauch- und Rieselbeize, aber auch verdickt durch ein geeignetes Verdickungsmittel wie Bariumsulfat, Aerosil, Luminsäure, etc. als streich- oder sprühfähige Beizpaste vorliegen. Die Mittel arbeiten besonders gut im Temperaturbereich von 10°C bis 80°C.

Typischerweise setzen sich die erfindungsgemäßen Mittel wie folgt zusammen:

15–35 Gew.-% Schwefelsäure oder Schwefelsäure/Phosphorsäuremischung

0,5–3 Gew.-% Eisen(III)-Salze

0,1–5,0 Gew.-% Fluorborsäure

5 und gegebenenfalls

0,2–0,4 Gew.-% Flußsäure

Als weitere Bestandteile haben sich bewährt (jeweils einzeln oder in Kombination):

10 0,1–10 Gew.-% substituierte oder unsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder entsprechende Polycarbonsäuren

0,1–5 Gew.-% Chelatbildner

1–3 Gew.-% Oxidationsmittel

15 Als weitere Bestandteile können auch Tenside in Konzentrationen von 0,1–2 Gew.-% vorhanden sein. Der Rest (auf 100 Gew.-%) besteht dann gegebenenfalls aus weiteren starken Säuren – mindestens 10 Gew.-%, beispielsweise Phosphorsäure – und/oder an sich bekannten Verdickungsmitteln.

20 Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels in einem elektrochemischen und/oder chemischen Verfahren zum Beizen von Oberflächen von Chromnickelstählen und Chromstählen. Als besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt, wenn in einem elektrochemischen Verfahren mit einer anodischen Stromdichte von 0,2 bis 30 A/dm² gearbeitet wird.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere zur Entzunderung von metallischen Oberflächen eingesetzt werden, wobei sich weitere elektrochemische Behandlungsschritte wie zum Beispiel Elektropolieren anschließen können.

35 Die Erfindung stellt nun ein umweltschonendes und die Gesundheit weniger gefährdendes Mittel zum Beizen und/oder Reinigen von metallischen Oberflächen bereit. Als besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Mittels bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt sich, daß hinsichtlich der erforderlichen Beizwirkung eine deutliche Verkürzung der Beizzeit erhalten werden kann.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert.

45 In den folgenden Beispielen wurden jeweils 10 × 10 cm Edelstahlbleche, die über ihren Querschnitt eine Schweißnaht aufwiesen, mit unterschiedlichen Mitteln in unterschiedlicher Weise behandelt.

Beispiel 1

Es wurde ein Edelstahlblech mit einer Schweißnaht (10 × 10 cm) jeweils 20, 30 und 40 Minuten bei 23°C in folgende Zusammensetzung eingetaucht:

55

60

65

Zusammensetzung 1

Gew.-
%

nach 30minütiger Behandlung kaum angegriffen.

Vergleichsbeispiel

Phosphorsäure, 85%ig	16,5
Schwefelsäure, 96%ig	31,0
Eisen(III)-Sulfat	1,4
Amidosulfonsäure	1,0
Butylglycol	2,0
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	2,0
Tetrafluoroborsäure, 100%ig	1,7
Netzmittel	0,2
Zitronensäure	0,5
Natriumsalz der m-Nitrobenzolsulfonsäure	1,8
Wasser	41,9
Summe	100,0

5 Edelstahlbleche wie zuvor wurden mit einer Zusammensetzung gemäß der DE 37 42 367 A1 behandelt (Beispiel 1). Die Edelstahlbleche mit Schweißnaht wurden jeweils 30, 60, 120 und 180 Minuten bei 23°C gebeizt.

10 Das Beizmittel gemäß dem Stand der Technik hatte folgende Zusammensetzung:

Salpetersäure (100%)	18 Gew.-%
Fluorkieselsäure (100%)	6 Gew.-%
Wasser	75,09 Gew.-%
15 Tensid	0,01 Gew.-%
Polysaccharid	0,90

Es zeigte sich, daß sowohl die Schweißnaht als auch die Wärmeeinflußzone bereits nach 20 Minuten zunderfrei war. Selbst bei einer 40minütigen Behandlung der metallischen Oberfläche wurde der Grundwerkstoff nicht angegriffen.

Unter gleichen Bedingungen wurden mit der folgenden Lösung identische Ergebnisse erhalten:

20 Selbst nach 30 und nach 60 Minuten konnte noch deutlich Zunder auf der Schweißnaht und der Wärmeeinflußzone beobachtet werden. Auch eine 180minütige Behandlung mit dieser Lösung nach dem Stand der Technik ergab noch etwas Zunderreste und Verfärbungen auf der Schweißnaht und der Wärmeeinflußzone.

Patentansprüche

Zusammensetzung 2

Gew.-
%

Phosphorsäure, 85%ig	16,0
Schwefelsäure, 96%ig	32,0
Eisen(III)-Sulfat	1,9
Netzmittel	0,2
Butylglycol	3,0
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	0,5
Natriumsalz der m-Nitrobenzolsulfonsäure	2,3
Bernsteinsäurediamid	1,0
Tetrafluoroborsäure, 100%ig	1,7
Wasser	41,4
Summe	100,0

Beispiel 2

In die folgende Zusammensetzung wurden wiederum 45 Edelstahlbleche (mit Schweißnaht) allerdings über 20 und 30 Minuten bei 40°C getaucht:

Zusammensetzung 3

Gew.-
%

Phosphorsäure, 85%ig	24,0
Schwefelsäure, 96%ig	18,0
Amidosulfonsäure	3,0
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	3,0
Butylglycol	1,0
Natriumsalz der m-Nitrobenzolsulfonsäure	2,0
Eisen(III)-Sulfat	0,8
Tetrafluoroborsäure, 100%ig	1,7
Wasser	46,3
Summe	100,0

Auch bei diesem Beispiel zeigte sich, daß nach 20 65 Minuten die Schweißnaht und die Wärmeeinflußzone vollständig entzundert war. Trotz der höheren Temperatur von 40°C wurde hier der Grundwerkstoff auch

1. Mittel zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen, welches Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Mischungen und Fe(III)-Ionen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es Fluorborsäure zusätzlich enthält.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fe(III)-Ionen in Form wasserlöslicher Fe(III)-Salze mit einer Konzentration von bis zu 5 Gew.-% eingesetzt werden.

3. Mittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluorborsäure in wäßriger Lösung mit einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gew.-% vorliegt.

4. Mittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es Flußsäure (HF) in einer Konzentration bis zu 0,5 Gew.-% enthält.

5. Mittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es von 2 bis 70 Gew.-% Säure enthält.

6. Mittel gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere anorganische und/oder organische Säuren enthält.

7. Mittel gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 30 Gew.-% substituierte oder unsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Polycarbonsäuren enthält.

8. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Oxidationsmittel enthält.

9. Mittel gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidationsmittel eine oder mehrere nitrosubstituierte aromatische Verbindungen enthält.

10. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es Chelatbildner enthält.

11. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es Tensid enthält.

12. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in einem elektrochemischen und/

oder chemischen Verfahren zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen oder Nickelstählen.
13. Verbindung nach Anspruch 12, in einem elektrochemischen Verfahren, das mit einer anodischen Stromdichte von 0,2 bis 30 A/dm² arbeitet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65